




ARBEITSVERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LITHIUMZIRKONAT, DAS DAMIT HERGESTELLTE LITHIUMZIRKONAT UND ZWISCHENPRODUKT

Patent number: DE4000608
Publication date: 1990-07-19
Inventor: FLIPOT ALFRED JEAN PIERRE (BE); BRAUNS ETIENNE (BE)
Applicant: STUDIECENTRUM KERNENERGI (BE)
Classification:
- **international:** C01G25/00; C04B35/48
- **european:** C01G25/00
Application number: DE19904000608 19900111
Priority number(s): BE19890000040 19890116

Also published as:

 GB2227740 (A)
 FR2641774 (A1)
 BE1002757 (A)

Report a data error here

Abstract of DE4000608

Lithium zirconate is prepared by mixing a clear particle-free aqueous solution of a soluble lithium compound with an aqueous dispersion of powdered zirconium oxide, drying the mixture to a powdery product and calcining. Lithium compound is e.g. lithium peroxide.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 4000608 A1**

⑤① Int. Cl. 5:
C01 G 25/00
C 04 B 35/48
// G21B 1/00

②① Aktenzeichen: P 40 00 608.5
②② Anmeldetag: 11. 1. 90
②③ Offenlegungstag: 19. 7. 90

DE 4000608 A1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
16.01.89 BE 8900040

⑦① Anmelder:
Studiecentrum voor Kernenergie, S.C.K.,
Brüssel/Bruxelles, BE

⑦④ Vertreter:
Finkener, E., Dipl.-Ing.; Ernesti, W., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anwälte, 4630 Bochum

⑦② Erfinder:
Flipot, Alfred Jean Pierre, Geel, BE; Brauns, Etienne,
Mol, BE

⑤④ **Arbeitsverfahren zur Herstellung von Lithiumzirkonat, das damit hergestellte Lithiumzirkonat und Zwischenprodukt**

Die Erfindung betrifft ein Arbeitsverfahren zur Herstellung von Lithiumzirkonat, bei dem Zirkoniumoxid und eine Lithiumverbindung miteinander vermischt und anschließend durch Wärmebehandlung (Kalzinierung) miteinander zur Reaktion gebracht werden. Erfindungsgemäß wird zunächst einerseits eine klare, keine dispergierten festen Teilchen enthaltende wäßrige Lösung einer löslichen Lithiumverbindung und andererseits eine Dispersion von Zirkoniumoxidpulver in Wasser angefertigt. Anschließend werden die Lösung und die Dispersion vermischt, die erhaltene Mischung zu einem pulverförmigen Produkt getrocknet und das pulverförmige Produkt einer Kalzinierung unterworfen. Gegenstand der Erfindung ist ferner ein nach diesem Verfahren hergestelltes Lithiumzirkonat, so wie das als Zwischenprodukt anfallende pulverförmige Gemisch von Zirkoniumdioxid und einer Lithiumverbindung, das nach dem vorstehenden Verfahren einschließlich der Trocknung hergestellt ist.

DE 4000608 A1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Arbeitsverfahren zur Herstellung von Lithiumzirkonat, wobei man Zirkoniumoxid mischt mit einer Lithiumverbindung und anschließend durch eine Wärmebehandlung, hiernach Kalzinierung genannt, mit einander reagieren läßt.

Lithiumzirkonate und besonders das Lithiummetazirkonat sind geeignet zur Anwendung als Brutmaterial in zukünftigen Fusionsreaktoren.

Zwar soll für derartige Anwendungen die Zirkonatqualität sehr gut sein und besonders die Mikrohomogenität der Zirkoniumoxid-Lithiumverbindungs Mischung soll hervorragend sein.

Aus der Veröffentlichung "Preparation, characterization and properties of Li_2ZrO_3 fabricated from Li_2CO_3 and ZrO_2 " von A.J. Flipot u. a. vom Antragsteller veröffentlicht im Zusammenhang mit dem 15. "Symposium on Fusion Technology" in Utrecht, September 1988, ist die Anwendung von Lithiumkarbonat als Lithiumverbindung für die Herstellung von Lithiummetazirkonat bekannt.

Das Lithiumkarbonat wird dabei in trockenem Zustand mit Zirkoniumoxid vermischt und anschließend naß gemahlen. Bei der Herstellung von überstöchiometrischem (das heißt mit einem Übermaß an Lithium) Lithiummetazirkonat, ausgehend von Lithiumkarbonat, stellt man, nach dem Sintern, die Anwesenheit von Resten einer flüssigen Phase an den Korngrenzen fest. Diese flüssige Phase, die die Folge ist der Anwesenheit niedrigschmelzender Verbindungen, beeinträchtigt die Herstellung einer feinen Korngröße und die Homogenität der Mikrostruktur sehr.

Überdies ist es nach diesem bekannten Verfahren nicht möglich, andere Lithiumzirkonate wie Li_8ZrO_6 und $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ zu bilden.

Dies ist allerdings möglich, wenn man als Lithiumverbindung Lithiumperoxid verwendet. Festgestellt wird, daß in diesem Falle die Bildung obenerwähnter niedrigschmelzender Verbindungen und also das Auftreten einer flüssigen Phase beim Sintern des Lithiumzirkonats vermieden werden kann.

In "The preparation, characterization and properties of lithium oxide and lithium metazirconate specimens irradiated in HFR Petten in second and third EXOTIC experiments" von P. Kennedy in "Proceedings of the 14th Symposium on Fusion Technology", eds. Pergamon Press (1986), Seiten 1013—1018, ist die trockene Vermischung von Lithiumperoxid und Zirkoniumoxid beschrieben worden. Um von einer derartigen trockenen Mischung Lithiumzirkonat herzustellen, werden jedoch hohe Kalzinierungstemperaturen verlangt. Das von P. Kennedy hergestellte Lithiumzirkonat in Pulverform war schwer oder nicht sinterbar. Dieses Pulver konnte nur mittels Warmpressen zu formfesten Komponenten umgesetzt werden, was vom industriellen Standpunkt aus durch die verhältnismäßig niedrige Produktionskapazität nicht interessant ist.

Die Erfindung dient dem Zweck, sämtliche dieser Nachteile zu beseitigen und ein Arbeitsverfahren zu bieten zur Herstellung von Lithiumzirkonat, wobei ein Lithiumzirkonat guter Qualität mit feinem Korn und einer homogenen Mikrostruktur bekommen wird, wobei bei Bedarf andere Zirkoniumate als Lithiummetazirkonat hergestellt werden können, und wobei pulverförmiges Lithiumzirkonat bekommen wird, das besonders zum Sintern geeignet ist.

Zu diesem Zweck stellt man einerseits eine klare Lö-

sung, frei von dispergierten festen Teilchen, einer löslichen Lithiumverbindung in Wasser, und andererseits eine Dispersion von Zirkoniumoxidpulver in Wasser her, vermischt man diese Lösung und diese Dispersion, trocknet man die bekommene Mischung zu einem pulverförmigen Produkt und unterzieht man dieses pulverförmige Produkt einer Kalzinierung.

Indem man das Zirkonat im Naßverfahren herstellt, bekommt man ein mikrohomogenes und nicht kontaminiertes Zirkonat, das mit Hilfe der üblichen Techniken von Pressen und Sintern in die gewünschte Form gebracht werden kann.

Dieses Verfahren umfaßt eine beschränkte Zahl von Schritten und die Zusammenstellung des pulverförmigen Produkts vor der Kalzinierung ist leicht reproduzierbar und genau.

Dieses Produkt hat einen hohen Reinheitsgrad, da es vom Kontakt mit fremden Materialien wie Behältern, Mischgeräten usw. wenig kontaminiert wird und unter andern kein Mahlschritt verlangt wird.

Die Mischung besitzt vor der Kalzinierung eine sehr große Mikrohomogenität. Die aufgelöste Lithiumverbindung ist auf homogene Art und Weise zwischen dem dispergierten festen Zirkoniumoxid verteilt. Beim Trocknen kristallisiert die Lithiumverbindung auf homogene Art und Weise zwischen den und rundum die Zirkoniumoxidpulverteilchen aus. Ohne daß ein Mahlschritt verlangt wird, bekommt man eine homogene Mischung, die anschließend durch die Kalzinierung ein nicht kontaminiertes, mikrohomogenes Zirkonat ergibt.

Um eine klare Lösung der Lithiumverbindung zu bekommen, darf die Lithiumverbindung einen Lösbarkeitsgrenzwert nicht überschreiten. Das Überschreiten dieses Grenzwertes würde eine Lösung mit festen Restteilchen der Lithiumverbindung ergeben, wodurch also keine mikrohomogene Mischung nach dem Trocknen erhalten würde.

Eine geeignete Lithiumverbindung für die klare Lösung ist Lithiumperoxid (Hydrat und/oder Perhydrat).

Mit einer derartigen Lithiumverbindung wird die Lithiumkonzentration in der klaren Lösung unter 30 g Lithium pro Liter gehalten.

Lithiumkarbonat dagegen ist nicht geeignet, da Lithiumkarbonat sehr schlecht wasserlöslich ist.

Zweckmäßig stellt man eine klare Lösung von Lithiumperoxid (Hydrat und/oder Perhydrat) in situ her, indem man Lithiumhydroxid oder Lithiumhydroxid-Monohydrat mit einem Übermaß an Wasserstoffperoxid zur Bildung einer viskosen, wäßrigen Dispersion reagieren läßt, und anschließend eine genügende Wassermenge hinzufügt, um die Lithiumkonzentration unter den Lösbarkeitsgrenzwert zu bringen und so eine klare Lösung zu bekommen.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die bekommene Mischung durch Zerstäubungstrocknung getrocknet.

Vor der Kalzinierung kann das Pulver eventuell einer Granulationsbearbeitung unterzogen werden, um also ein Produkt zu bekommen mit geeigneten pulverologischen Eigenschaften (hiermit wird die, für eine gute Füllung der Matrice verlangte Fließfähigkeit des Produkts gemeint, falls das Produkt einer Kaltpreßbehandlung zur Herstellung formfester Komponenten unterzogen wird).

Das Lithiumkarbonatpulver oder -Granulat kann anschließend einer Sinterbehandlung bei oxidierender oder neutraler Umgebung unterzogen werden, wobei

man bei einer Temperatur über 900°C sintert. Ein gesintertes Pulver oder Granulat, mit einer Dichte bis zu 95% theoretischer Dichte, kann auf diese Art und Weise bekommen werden.

Die Erfindung bezieht sich ebenfalls auf das nach dem Arbeitsverfahren, nach einer der vorhergehenden Ausführungsformen, hergestellte Zirkonat.

Die Erfindung bezieht sich ebenfalls auf das Zwischenprodukt, nämlich die nach dem Arbeitsverfahren, nach einer der vorhergehenden, bis zum Trocknen der Mischung durchgeführten, Ausführungsformen, hergestellte Mischung von Zirkoniumoxid und einer Lithiumverbindung.

Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung werden aus der nachfolgenden Beschreibung des Arbeitsverfahrens zur Herstellung von Lithiumzirkonat und von dem derart erfindungsgemäß hergestellten Lithiumzirkonat und Zwischenprodukt hervorgehen; diese Beschreibung wird nur als Beispiel gegeben.

Zur Herstellung von Lithiummetazirkonat stellt man einerseits eine klare Lösung von Lithiumperoxid (Hydrat und/oder Perhydrat) und andererseits eine Dispersion von Zirkoniumoxid in Wasser her, wobei man diese klare Lösung und diese Dispersion anschließend vermischt, die bekommene Mischung zu einem pulverförmigen Produkt trocknet und dieses pulverförmige Produkt einer Kalzinierung unterzieht um das Lithiumperoxid und das Zirkoniumoxid mit einander reagieren zu lassen.

Um die klare Lösung von Lithiumperoxid (Hydrat und/oder Perhydrat) herzustellen, läßt man Lithiumhydroxid und Lithiumhydroxid-Monohydrat in fester Form mit einem Übermaß an Wasserstoffperoxid reagieren um also eine viskose, wäßrige Dispersion von $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$ zu bekommen.

Dieser Dispersion wird anschließend eine genügende Wassermenge hinzugesetzt um die $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$ -Konzentration (x' und y' sind von der Konzentration abhängig) unter den Lösbarkeitsgrenzwert zu bringen, wobei also eine völlig homogene und klare Lösung bekommen wird, in völliger Abwesenheit restlicher Mengen dispergierter, fester Stoffe. Dazu sorgt man dafür, daß die Lithium-Konzentration unter 30 g Lithium pro Liter Lösung liegt.

Um die Zirkoniumoxiddispersion in Wasser herzustellen befeuchtet man die gewünschte Zirkoniumoxidgegenstande mit Wasser, wobei man anschließend die verlangte Wassermenge als Dispersionsflüssigkeit hinzufügt bis die erwünschte Konzentration von Zirkoniumoxidteilchen im Wasser erreicht ist. Um eine Sedimentation der Zirkoniumoxidteilchen zu vermeiden, wird die Dispersion von Zirkoniumoxidteilchen leicht gerührt.

Die obenerwähnte klare Lösung der Lithiumverbindung und die homogene Dispersion von Zirkoniumoxid werden anschließend miteinander vermischt, damit das Lithiumperoxid (Hydrat und/oder Perhydrat) in gelöstem Zustand homogen zwischen den dispergierten Zirkoniumoxidteilchen verteilt wird. Um eine Sedimentation der Zirkoniumoxidteilchen zu vermeiden, wird die Mischung dauernd gerührt.

Anschließend wird die bekommene Mischung aus dem Zirkoniumoxid und der Lithiumverbindung mittels Zerstäubungstrocknung getrocknet, bis ein aus den originalen Zirkoniumoxidteilchen und dem auf und rund um diese auf Mikromaßstab äußerst homogen verteiltem auskristallisiertem Lithiumperoxid (Hydrat und/oder Perhydrat) bestehendes pulverförmiges Produkt bekommen wird.

Beim Trocknen selbst, solange es noch eine Lösung gibt, muß man die Lithiumverbindung in der Lösung stabilisieren indem man zusätzlich Wasserstoffperoxid hinzufügt, da ZrO_2 einen katalytischen Effekt auf die Auflösung von H_2O_2 hat.

Schließlich wird das nach Trocknen bekommene Pulver einer Kalzinierung bei einer Temperatur zwischen 500 und 900°C in einer oxidierenden oder neutralen Umgebung unterzogen. Das Zirkoniumoxid reagiert mit dem Lithiumperoxid zur Bildung von Lithiummetazirkonat nach untenstehender Gleichung



Vor der Kalzinierung kann man das bekommene Pulver eventuell einer Granulationsbehandlung unterziehen um ein Produkt mit geeigneten pulverologischen Eigenschaften und zwar besonders mit der verlangten Fließfähigkeit um eine richtige Füllung der Matrize zu ermöglichen zu bekommen, falls das Produkt einer Kaltpreßbehandlung zwecks Herstellung formfester Elemente unterzogen wird.

Dadurch daß ein Naßverfahren verwendet wird und das Arbeitsverfahren nur wenige Schritte umfaßt, ist es industriell interessant.

Die Zusammensetzung der getrockneten Mischung, die der Kalzinierung unterzogen wird ist sehr genau und leicht reproduzierbar. Diese Mischung hat einen hohen Reinheitsgrad und ist mikrohomogen. Beim Trocknen wird das Lithiumperoxid, das auf homogene Art und Weise zwischen den dispergierten festen Zirkoniumoxid verteilt ist, auf homogene Art und Weise auf und rund um die Zirkoniumoxidpulverteilchen herum auskristallisieren. Ein zusätzlicher Mahlgang wird nicht verlangt, um eine homogene Mischung zu bekommen.

Das nach Kalzinierung bekommene Lithiumzirkonatpulver oder -Granulat kann einer Sinterbehandlung in einer oxidierenden oder neutralen Umgebung bei einer Temperatur von unter 900°C unterzogen werden. Im Falle eines gesinterten Granulats können die individuellen Granulatteilchen sogar eine Dichte von 95% der theoretischen Dichte erreichen.

Vor dem Sintern kann das Pulver oder das Granulat noch einer Kompaktierungsbehandlung, wie Kaltpressen mittels einer mechanischen, hydraulischen oder kaltsostatischen Presse unterzogen werden. Die bekommenen Komponenten werden dem obenerwähnten Sintern unterzogen, um formfeste Gegenstände mit einer Dichte größer als 70% und bis zu 95% der theoretischen Dichte zu bekommen.

Kaltpressen und Sintern ist vom Standpunkt der Produktionsgeschwindigkeit dem Warmpressen vorzuziehen.

Die bekommenen gesinterten Teile haben eine Korngröße die kleiner ist als 2 µm und vorzugsweise kleiner als 1 µm und eine völlig offene Porosität, wobei der Porendurchmesser kleiner ist als 0,6 µm.

Die Erfindung wird näher erklärt werden an Hand nachfolgender Beispiele.

Beispiel 1

Einem Übermaß von 150 ml Wasserstoffperoxid (30% H_2O_2 in H_2O) wird 73,12 g Lithiumhydroxid-Monohydrat der Firma Baker zugesetzt. Nach Umsetzung des Lithiumhydroxid-Monohydrat in Lithiumperoxid ((Hydrat und/oder Perhydrat) wird die viskose Dispersion mit Wasser verdünnt bis man eine klare Lösung mit

15 g Lithium pro Liter bekommt.

Man dispergiert ebenfalls 105,00 Zirkoniumpulver, mit einer spezifischen Oberfläche von $25 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer scheinbaren Dichte von $0,2 \text{ g/cm}^3$ der Firma Criceram aus Frankreich, in Wasser bis eine Konzentration von 125 g pro Liter Zirkoniumoxidpulverteilchen erreicht wird.

Die ersterwähnte Lösung wird der Zirkoniumoxiddispersion hinzugefügt und die Mischung wird durch Rühren homogenisiert. Man trocknet die Mischung durch Zerstäubungstrocknung. Beim Trocknen wird die Mischung gerührt, um eine Sedimentation der Zirkoniumoxidteilchen in der Dispersion zu vermeiden. In regelmäßigen Zeitabständen fügt man zusätzlich Wasserstoffperoxid hinzu, um das vom Zirkoniumoxid katalytisch aufgelöste Wasserstoffperoxid zu kompensieren.

Nach der Zerstäubungstrocknung bekommt man ein aus einer engen Mischung von Lithiumperoxid (Hydrat und/oder Perhydrat) und Zirkoniumoxid bestehendes weißes Pulver.

Nach Vorkompaktierung bei einem Druck von 20 MPa wird das kompaktierte Pulver zu Teilchen kleiner als 1 mm granuliert.

Man kalzinert dieses Granulat bei 650°C während 60 Stunden in einer trockenen Stickstoffumgebung.

Schließlich mischt man das kalzinierte Granulat mit einem geeigneten Schmiermittel und kompaktiert dieses Granulat mit Hilfe einer hydraulischen Presse in einer Wolframkarbidmatrize bei einem Druck von 100 MPa zu Tabletten mit einem Durchmesser von 18 mm. Die hierbei bekommenen grünen Tabletten haben eine Dichte von 44,5% der theoretischen Dichte.

Die grünen Tabletten sintert man schließlich während 15 Stunden bei einer Temperatur von 1014°C in einer trockenen Luftumgebung.

Die schließlich bekommenen Tabletten haben eine Dichte von 80% der theoretischen Dichte.

Nach einer Röntgendiffraktionsanalyse ergibt sich eine Struktur aus reinem Lithiummetazirkonat. Der Fluorgehalt der gesinterten Tabletten beträgt weniger als 5 ppm und der Chlorgehalt weniger als 10 ppm.

Die Kontamination mit metallischen Unreinheiten ist nicht höher als die der Ausgangsprodukte. Mittels einer S.E.M. wird eine Korngröße von $1,1 \mu\text{m}$ gemessen.

Die Poren sind völlig offen.

Beispiel 2

Man stellt, auf gleiche Art und Weise als im Beispiel 1 beschrieben, eine Mischung von Lithiumperoxid und Zirkoniumoxid her, aber das nach Zerstäubungstrocknung bekommene Pulver wird direkt, ohne Granulation während einer Stunde bei 750°C , kalzinert.

Das kalzinierte Pulver wird mit Hilfe einer kalt-isostatischen Presse bei einem Druck von 300 MPa zu Zylindern gepreßt. Die grünen Zylinder haben eine Dichte von 54% der theoretischen Dichte.

Man sintert die Zylinder während 15 Stunden bei einer Temperatur von 950°C in einer trockenen Luftumgebung.

Die Dichte nach dem Sintern beträgt 73% der theoretischen Dichte.

Beispiel 3

Einem Übermaß von 150 ml Wasserstoffperoxid (30% H_2O_2 in H_2O) wird 73,12 g Lithiumhydroxid-Monohydrat der Firma Baker zugesetzt.

Die viskose Dispersion wird während 60 Minuten gerührt.

Nach Umsetzung des Lithiumperoxid-Monohydrat in Lithiumperoxid (Hydrat und/oder Perhydrat) wird die viskose Dispersion mit Wasser verdünnt bis man eine klare Lösung mit 20 g Lithium pro Liter bekommt.

Man dispergiert ebenfalls 103,02 Zirkoniumoxidpulver, mit einer spezifischen Oberfläche von $16 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer scheinbaren Dichte von $0,32 \text{ g/cm}^3$ der Firma Criceram aus Frankreich, in Wasser bis eine Konzentration von 125 g pro Liter Zirkoniumoxid erreicht wird.

Die ersterwähnte Lösung wird der Zirkoniumoxiddispersion hinzugefügt und die Mischung wird durch Rühren homogenisiert.

Anschließend trocknet man die Mischung durch Zerstäubungstrocknung, wobei beim Trocknen die Mischung gerührt wird, um Sedimentation der Zirkoniumoxidteilchen in der Dispersion zu vermeiden.

In regelmäßigen Zeitabständen fügt man zusätzlich Wasserstoffperoxid hinzu, um das vom Zirkoniumoxid katalytisch aufgelöste Wasserstoffperoxid zu kompensieren.

Nach der Zerstäubungstrocknung bekommt man ein aus einer engen Mischung von Lithiumperoxid (Hydrat und/oder Perhydrat) und Zirkoniumoxid bestehendes weißes Pulver.

Dieses Pulver wird bei einem Druck von 100 MPa kompaktiert, das kompaktierte Pulver wird zerbrochen und granuliert.

Das Granulat wird fraktioniert mit Hilfe von Sieben bis man eine Fraktion mit Teilchengrößen zwischen $355 \mu\text{m}$ und $1000 \mu\text{m}$ bekommt.

Diese Fraktion wird bei einer Temperatur von 675°C in einer trockenen Stickstoffumgebung während 20 Stunden kalzinert.

Anschließend wird das kalzinierte Granulat in einer trockenen Luftumgebung bei einer Temperatur von 1000°C während 20 Stunden gesintert.

Röntgendiffraktionsanalyse zeigt, daß das gesinterte Granulat aus reinem Lithiummetazirkonat besteht.

Nach dem Sintern hat sich gezeigt, daß die ursprüngliche Granulatform erhalten bleibt, so daß das Lithiumzirkonat in Teilchenform zur Verwendung in einem verflüssigten Bett oder zu Verwendungen mit gasverflüssigtem Partikeltransport geeignet ist.

Die Erfindung beschränkt sich keinesfalls auf die obenbeschriebenen Ausführungsformen und im Rahmen der Patentanfrage können viele Änderungen an die beschriebenen Ausführungsformen angebracht werden, unter andern in bezug auf die Form, die Zusammenstellung und die Zahl der Komponenten, die bei der Realisierung der Erfindung verwendet werden.

Besonders das Arbeitsverfahren ist nicht notwendigerweise auf die Herstellung von Metazirkonat beschränkt. Weitere Zirkonate können auf analoge Art und Weise hergestellt werden.

Dabei braucht man nicht notwendigerweise von Lithiumperoxid auszugehen. Andere leicht wasserlösliche Lithiumverbindungen, also unter andern ausschließlich des schwer löslichen Lithiumkarbonats, können verwendet werden.

Patentansprüche

1. Arbeitsverfahren zur Herstellung von Lithiumzirkonat, nach welchem man Zirkoniumoxid und eine Lithiumverbindung vermischt und anschließend mittels einer Wärmebehandlung, hiernach

Kalzinierung genannt, miteinander reagieren läßt, dadurch gekennzeichnet, daß man einerseits eine klare Lösung, frei von dispergierten festen Teilchen, einer löslichen Lithiumverbindung in Wasser und andererseits eine Dispersion von Zirkoniumoxidpulver in Wasser anfertigt, diese Lösung und diese Dispersion vermischt, die bekommene Mischung zu einem pulverförmigen Produkt trocknet und dieses pulverförmige Produkt einer Kalzinierung unterzieht.

2. Arbeitsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lithiumverbindung Lithiumperoxid (Hydrat und/oder Perhydrat) verwendet.

3. Arbeitsverfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lithiumverbindung Lithiumperoxid in situ herstellt, indem man Lithiumhydroxid oder Lithiumhydroxid-Monohydrat mit einem Übermaß an Wasserstoffperoxid reagieren läßt und anschließend eine genügende Wassermenge hinzufügt, um die Lithiumkonzentration innerhalb des Löslichkeitsgrenzwertes zu bringen, um eine klare Lösung zu bekommen.

4. Arbeitsverfahren nach einem der Ansprüche 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lithiumkonzentration in der klaren Lösung unter 30 g Lithium pro Liter Lösung hält.

5. Arbeitsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zirkoniumoxiddispersion herstellt, indem man Zirkoniumoxid in Pulverform zuerst befeuchtet und anschließend die verlangte Wassermenge hinzusetzt.

6. Arbeitsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die bekommene Mischung durch Zerstäubungstrocknung getrocknet wird.

7. Arbeitsverfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Mischung der klaren Lösung und der Zirkoniumdioxiddispersion in Wasser bei der Zerstäubungstrocknung stabilisiert, indem Wasserstoffperoxid hinzugesetzt wird.

8. Arbeitsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die bekommene trockene Mischung bei einer Temperatur zwischen 500 und 900°C in einer oxidierenden oder neutralen Umgebung kalzinert.

9. Arbeitsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das kalzinierter Pulver weiter sintert.

10. Arbeitsverfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das kalzinierter Pulver vor dem Sintern granuliert.

11. Arbeitsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die bekommene Mischung vor der Kalzinierung granuliert.

12. Arbeitsverfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das kalzinierter Pulver oder Granulat bei einer Temperatur von über 900°C sintert.

13. Arbeitsverfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das kalzinierter und getrocknete Pulver oder Granulat durch Kaltpressen formt und anschließend bei einer Temperatur von über 900°C sintert.

14. Lithiumzirkonat nach dem Arbeitsverfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche hergestellt.

15. Lithiumzirkonat nach dem Arbeitsverfahren

nach einem der Ansprüche 9 bis 13 hergestellt, dadurch gekennzeichnet, daß das bekommene Sinterprodukt eine Korngröße hat, die kleiner ist als 2 µm.

16. Lithiumzirkonat nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Sinterprodukt eine Korngröße hat, die kleiner ist als 1 µm.

17. Lithiumzirkonat nach dem Arbeitsverfahren nach Anspruch 13 hergestellt, dadurch gekennzeichnet, daß das bekommene Sinterprodukt eine Dichte besitzt, die größer ist als 70% der theoretischen Dichte und eine völlig offene Porosität hat, wobei der Porendurchmesser kleiner ist als 0,6 µm.

18. Pulverförmige Mischung von Zirkoniumdioxid und einer Lithiumverbindung, die nach den Schritten des Arbeitsverfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche einschließlich der Trocknung hergestellt ist.

— Leerseite —